

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of  
the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.



## 1

Es ist bekannt, daß man Ameisensäuremethylester erhält, wenn man Kohlenoxyd mit Methanol in Gegenwart von Alkali- oder Erdalkalimethylaten unter Druck bei erhöhter Temperatur umsetzt. Bei der kontinuierlichen Durchführung des Verfahrens stellen sich im Dauerbetrieb Schwierigkeiten ein, da die Umsetzung unter starker Wärmeentwicklung etwa 5 kcal/Mol erfolgt und es bei der Abführung der Wärme durch indirekte Kühlung, z. B. durch Kühlschlangen innerhalb des Reaktionsraumes oder durch Mantelkühlung, zu Ablagerungen auf den Kühlflächen kommt, die innerhalb weniger Tage den Reaktionsraum verstopfen. Der Herstellungsprozeß muß unterbrochen und die Apparatur gereinigt werden.

Man hat zwar schon versucht, die Ablagerungen, teils in der Hauptsache durch die geringe Löslichkeit der Alkylate und des durch Nebenreaktionen bei Anwesenheit von Wasser im Kohlenoxyd und bzw. der Methanol entstandenen Alkali- oder Erdalkaliformiate in der an Ameisensäureester angereicherten Reaktionsmischung verursacht werden, dadurch zu vermeiden, daß man das als Katalysator verwendete Alkoholat bzw. das im Alkohol gelöste Alkalimetall in wesentlich kleinerer als der sonst üblichen Menge verwendet (deutsche Patentschrift 926 785). Bei dieser Arbeitsweise läßt sich zwar auch eine Ausbeute an Ester von 90 bis 95% der Theorie erhalten, jedoch sind die Raum-Zeit-Ausbeuten nicht befriedigend. Ein weiterer Nachteil dieser Arbeitsweise besteht darin, daß das Umsetzungsgemisch zur Abführung der Reaktionswärme durch einen Flüssigkeitskreislauf gekühlt werden muß. Bei dieser Arbeitsweise kommt es trotz Verwendung kleiner Katalysatormengen, insbesondere bei längerer Betriebsdauer, gleichfalls zu Betriebsstörungen als Folge von Ablagerungen von Alkali- oder Erdalkaliformiaten. Bei dieser kontinuierlichen Verfahrensweise ist es erforderlich, das Reaktionsgemisch in dem unter hohem Druck stehenden Reaktionsgefäß ständig zu rühren, damit die sich bildenden Salze in der Reaktionsflüssigkeit in Dispersion gehalten werden.

Man hat ferner versucht, die bei der kontinuierlichen Umsetzung von Kohlenoxyd mit Alkohol in Gegenwart von Alkoholaten auftretenden Abscheidungen in den Reaktionsgefäßen dadurch zu vermeiden, daß man den Umsatz herabsetzt. Es sind beispielsweise Verfahren bekannt, bei denen die Umsetzung im Gleichstrom (deutsche Patentschrift 880 588) oder Gegenstrom (deutsche Patentschrift 863 046) nur bis zu einem Grade durchgeführt wird, bei dem mindestens so viel Alkohol unverändert bleibt, daß das als Katalysator verwendete Alkoholat in Lösung gehalten werden kann. Diese Verfahren haben wiederum den

↪ Teilumsatz

## Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Ameisensäuremethylester

Patentiert für:

Badische Anilin- & Soda-Fabrik  
Aktiengesellschaft,  
Ludwigshafen/Rhein

Ludwig Raichle, Ludwigshafen/Rhein,  
Dr. Emil Germann, Mannheim-Feudenheim,  
Dr. Georg Kling, Ludwigshafen/Rhein,  
und Dr. Hans Friz, Ludwigshafen/Rhein,  
sind als Erfinder genannt worden

## 2

Nachteil, daß man nur 30- bis 50%ige alkoholische Esterlösungen erhält und zur Gewinnung des reinen Esters große Mengen an nicht umgesetztem Alkohol abgetrennt werden müssen.

Es wurde nun gefunden, daß man Ameisensäuremethylester in kontinuierlicher Arbeitsweise bei hohem Methanolumsatz in guter Ausbeute erhält, ohne daß es zu den oben angeführten Betriebsstörungen kommt, wenn man die Umsetzung in zwei Stufen vornimmt, wobei in der ersten Stufe unter Abführung der Reaktionswärme an Kühlflächen bei turbulenter Strömung des Umsetzungsgemisches die Umsetzung des Methanols mit so viel Kohlenoxyd in Gegenwart der üblichen Alkoholatmenge von 0,5 bis 5% bei einer Temperatur von 60 bis 140° C und einem Druck von 50 bis 300 at durchgeführt wird, wie zur Erzielung eines maximalen Umsatzes von etwa 70 bis 75% an Methanol erforderlich ist, und in der zweiten Stufe die Umsetzung bei einer Temperatur von 50 bis 100° C und einem Druck von 50 bis 300 at durch Einführen von weiterem Kohlenoxyd zu Ende geführt wird und die frei werdende Reaktionswärme durch die flüssigen und bzw. oder gasförmigen Ausgangsstoffe aufgenommen wird.

Durch die turbulente Strömung des Umsetzungsgemisches wird der Wärmeübergang zwischen Umsetzungsgemisch und Kühlfläche, die vorteilhaft durch einen dünnen Flüssigkeitsfilm berieselt wird, verbessert. Demgegenüber wird in der zweiten Stufe des

Verfahrens frei werdende Reaktionswärme durch das eingeführte Kohlenoxyd, das vorteilhafterweise in kaltem Zustand eingeblasen wird, abgeführt. Es ist jedoch möglich, eine zusätzliche Wärmeabführung durch Unterkühlung des Umsetzungsgemisches beim Übergang von der ersten zur zweiten Reaktionsstufe vorzunehmen. Diese Art der Wärmeabführung ist in einfacher Weise regulierbar. In der zweiten Stufe des Verfahrens wird — wie bereits erwähnt — bei einer Temperatur zwischen 50 und 100° C gearbeitet. Oberhalb 100° C werden bereits Zersetzungserscheinungen der Alkoholate beobachtet. Das in der zweiten Stufe ausgeschiedene Alkali- bzw. Erdalkalisalz kann zusammen mit dem Reaktionsprodukt abgezogen und in bekannter Weise aufgearbeitet werden.

Vorteilhaft wird das Reaktionsgefäß für die erste Stufe des Verfahrens als Rohrschlange ausgebildet (Abb. 1). Die in der ersten Stufe frei werdende Wärme wird durch eine Mantelkühlung entlang der Strömung des Reaktionsgemisches abgeführt. Dabei kann man die Temperaturhaltung dadurch verbessern, daß man das Kohlenoxyd an mehreren Stellen des Rohres verteilt (Zuleitungen 2, 3 und 4) zuführt, so daß die Reaktion aufgeteilt und die Wärme nicht auf einmal freigesetzt wird. Durch eine verstärkte Kühlung  $K_2$  am Ende der Rohrschlange wird das Reaktionsgemisch auf die für die Umsetzung in der zweiten Stufe notwendige Temperatur heruntergekühlt.

Eine andere Ausführungsform für das erfindungsgemäße Zweistufenverfahren, bei dem für jede der beiden Verfahrensstufen getrennte Hochdruckräume benutzt werden, gibt die Abb. 2 wieder. Im Gefäß A, für das ein gewöhnlicher Autoklav verwendet werden kann, der Kühlflächen im Mantel oder als Einbauten besitzt, wird ein Teilstrom des durch die Leitung 1 eingeführten Kohlenoxyds umgesetzt. Die Zuführung in diese Stufe wird so reguliert, daß die erzielte Umsetzung unterhalb der Grenze bleibt, bei der die Ausscheidung der Natriumsalze beginnt. Die Kontrolle erfolgt durch laufende Probenahme vom Sumpf des Reaktionsgefäßes A. Die Flüssigkeit wird durch Überdruck aus A in das Gefäß B gefördert, in dem durch Einleiten von weiterem Kohlenoxyd durch die Leitung 2 die vollständige Umsetzung erfolgt. Zwischen die beiden Gefäße A und B ist zweckmäßig ein Kühler K geschaltet, durch den das Reaktionsgemisch so weit heruntergekühlt wird, daß die Wärmeabführung in der zweiten Stufe auch ohne besondere Kühlvorrichtung möglich ist.

Bei der Durchführung des Verfahrens muß darauf geachtet werden, daß das hochprozentige Umsetzungsgemisch der zweiten Stufe, das große Anteile an Salzen, z. B. Natriumformiat, enthält, nicht mit den Kühlflächen der ersten Stufe in Berührung kommt. Eine Apparatur zur technischen Durchführung des Verfahrens, die dieser Bedingung Rechnung trägt, gibt beispielsweise die Ab. 3 wieder, bei der in einem senkrecht stehenden zylindrischen Hochdruckgefäß im oberen Teil A Kühlflächen eingebaut sind, über die man das zugeführte Methanol herabrieseln läßt, während im unteren Teil des Hochdruckgefäßes B die Flüssigkeit bis zum Niveau S steht, das unterhalb der eingebauten Kühlflächen liegt. Das Kohlenoxyd wird durch die Leitung 1 unten in das Reaktionsgefäß eingeführt und durchperlt die im unteren Teil des Reaktionsraumes stehende Flüssigkeit, wobei ein Teil des Kohlenoxyds bereits umgesetzt wird. Das auf dem Weg durch die Flüssigkeit nicht umgesetzte Kohlenoxyd kommt im oberen Teil mit dem herabrieselnden

Methanolfilm in Berührung und wird dort bis zu dem gewünschten, durch die Zuführungsgeschwindigkeit des Methanols regulierbaren Grad umgesetzt. Die Einbauten zur Kühlung und Berieselung können verschieden gestaltet werden. So kann man beispielsweise senkrechte Rohrregister mit Wasserkühlung einbauen, die sowohl innen als auch außen berieselt werden können. Man kann aber auch Teller, Glockenböden, Siebbleche oder andere bekannte Vorrichtungen verwenden und diese durch Kanäle kühlen. Ferner sind Füllkörperschichten, innerhalb denen Kühlschlangen angeordnet sind, brauchbar.

Vorteilhaft verwendet man in der ersten Reaktionsstufe ein Kohlenoxyd, das einen hohen Reinheitsgrad besitzt und insbesondere frei von Beimengungen an Wasserdampf, Schwefel und Eisencarbonyl ist. Ein solches Kohlenoxyd erhält man beispielsweise bei der Tieftemperatur-Gaszerlegung, während das im allgemeinen verwendete Kohlenoxyd aus Kokereien, Wassergasgeneratoren und Carbidöfen trotz Reinigung noch Spuren von Schwefel enthält, die sehr leicht vom Methanol aufgenommen werden und in Form von Sulfiden die Kühlflächen beschmutzen. Auch Eisencarbonyl werden leicht vom Methanol absorbiert und bilden nach Zersetzung feste Ablagerungen. Wasser fördert, wie schon erwähnt, die Bildung von Alkaliformiaten. Steht kein Kohlenoxyd von dem geforderten Reinheitsgrad, wie man es z. B. aus Tieftemperatur-Gastreinanlagen erhalten kann, zur Verfügung, so verfährt man vorteilhaft in der Weise, daß man das gesamte Kohlenoxyd zuerst durch die Flüssigkeit in der zweiten Stufe perlen läßt (Abb. 1 und 2), in der keine Kühlflächen angeordnet sind und die bei dieser Arbeitsweise durch Entfernung der Verunreinigungen die Funktion einer Kohlenoxydwäsche erfüllt, und hierauf das auf diese Weise gereinigte Kohlenoxyd in das Reaktionsgefäß der ersten Stufe einführt.

Bei der Durchführung des Verfahrens nach der Erfindung wird der benötigte Hochdruckraum eingeschränkt, und gleichzeitig werden die Produktionsperioden verlängert.

#### Beispiel

In einer Apparatur (Abb. 1), die aus drei Hochdruckrohren  $R_1$ ,  $R_2$  und  $R_3$  mit einem inneren Durchmesser von 16 mm und einer Länge von je 2,5 m, die mit Kühlmänteln versehen sind, so daß man jedes Rohr durch zwei Stutzen für sich mit Wasser kühlen kann, besteht, werden stündlich 40 l Methanol und 1 l einer 30%igen Methylatlösung, die auf etwa 120 bis 130° C erhitzt ist, durch die Leitung 1 eingeführt. Durch die Leitungen 2 und 3 führt man so viel Kohlenoxyd ein, daß die Temperatur in den Rohren  $R_1$  und  $R_2$  nicht über 140° C ansteigt. Im Rohr  $R_3$  wird das Umsetzungsgemisch auf 50 bis 60° C gekühlt und durch die Leitung 5 in den Autoklav 6 geführt. Dieser wird durch die Leitung 7 über einen Verteiler 8 mit Kohlenoxyd gespeist, das von unten her durch die eingeführte Flüssigkeit perlt und durch die Leitung 9 entweicht. Das Kohlenoxyd wird hier in einem Überschuß von etwa 10 bis 20% zugegeben. Das Umsetzungsgemisch wird durch die Leitung 10 über das Ventil 11 abgeführt und entspannt. Die Umsetzung verteilt sich wie folgt über die beiden Reaktionsstufen: In der ersten Stufe in den Rohren  $R_1$  und  $R_2$  werden 70% des eingebrachten Methanols zu Methylformiat, in dem Autoklav 6 weitere 20% des eingebrachten Methanols umgesetzt, so daß man mit einem Gesamtumsatz von etwa 90% arbeitet. Bei

5 dieser Arbeitsweise kann man die Apparatur wochenlang ohne Störung betreiben und benötigt für den Hauptumsatz in den Hochdruckrohren  $R_1$  und  $R_2$  11 Hochdruckraum. Für den nachgeschalteten Autoklav 6 genügen etwa 20 l Hochdruckraum.

Arbeitet man dagegen nach dem bisher üblichen Einstufenverfahren, so benötigt man einen Autoklav von 200 mm innerem Durchmesser und 8 m Höhe, was einem Hochdruckraum von 250 l entspricht. In diesem Hochdruckraum sind zahlreiche Kühlrohre 10 angebracht, die nach wenigen Tagen so weit mit Schlamm bedeckt sind, daß sie nicht mehr als Kühlflächen wirksam sind und das Verfahren zur Reinigung der Apparatur unterbrochen werden muß. Man benötigt also das zwölfwache Volumen an Hochdruckraum gegenüber dem beanspruchten Zwei-Stufen-Verfahren. 15

#### PATENTANSPRÜCHE:

1. Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung 20 von Ameisensäuremethylester durch Umsetzung von Methanol mit Kohlenoxyd in Gegenwart von Alkali- oder Erdalkalialkoholaten, dadurch gekennzeichnet, daß man in der ersten Stufe unter

Kühlung bei turbulenter Strömung des Umsetzungsgemisches das Methanol mit so viel Kohlenoxyd in Gegenwart der üblichen Alkoholatmenge von 1 bis etwa 10% bei einer Temperatur von 50 bis 140° C und bei einem Druck von 50 bis 300 at behandelt, daß etwa 70 bis 75% des Methanols zum Ester umgesetzt werden, worauf man in der zweiten Stufe bei einer Temperatur von 50 bis 100° C und dem gleichen Druck wie in der ersten Stufe durch Einführen von weiterem Kohlenoxyd die Reaktion zu Ende führt, wobei man die frei werdende Reaktionswärme durch die flüssigen und bzw. oder gasförmigen Ausgangsstoffe aufnimmt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung in einem einzigen Reaktionsraum durchführt, wobei man das gesamte für beide Stufen benötigte Kohlenoxyd in den der zweiten Stufe entsprechenden unteren flüssigkeitsgefüllten Teil des Reaktionsraumes einführt und das hier nicht verbrauchte Kohlenoxyd im oberen Teil des Reaktionsraumes, der der ersten Stufe entspricht, mit Methanol im Gegenstrom in Bewegung bringt.

Hierzu 1 Blatt Zeichnungen

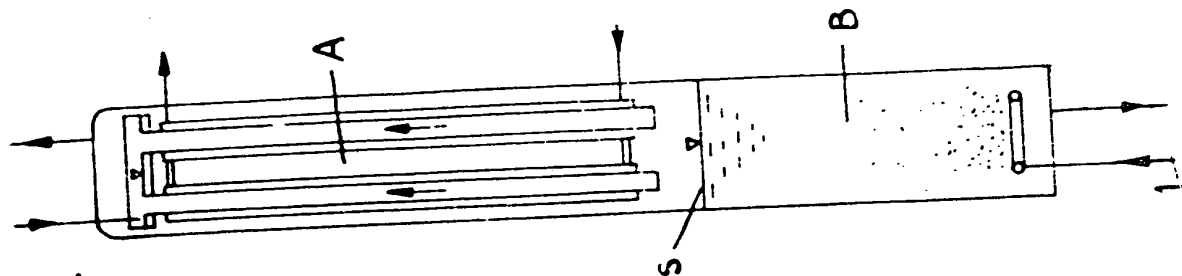


Abb. 3

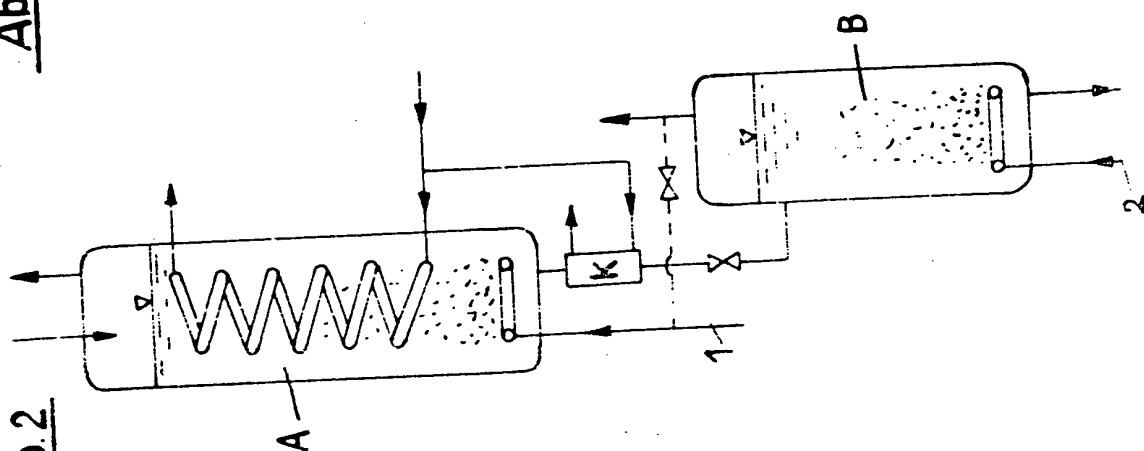


Abb. 2

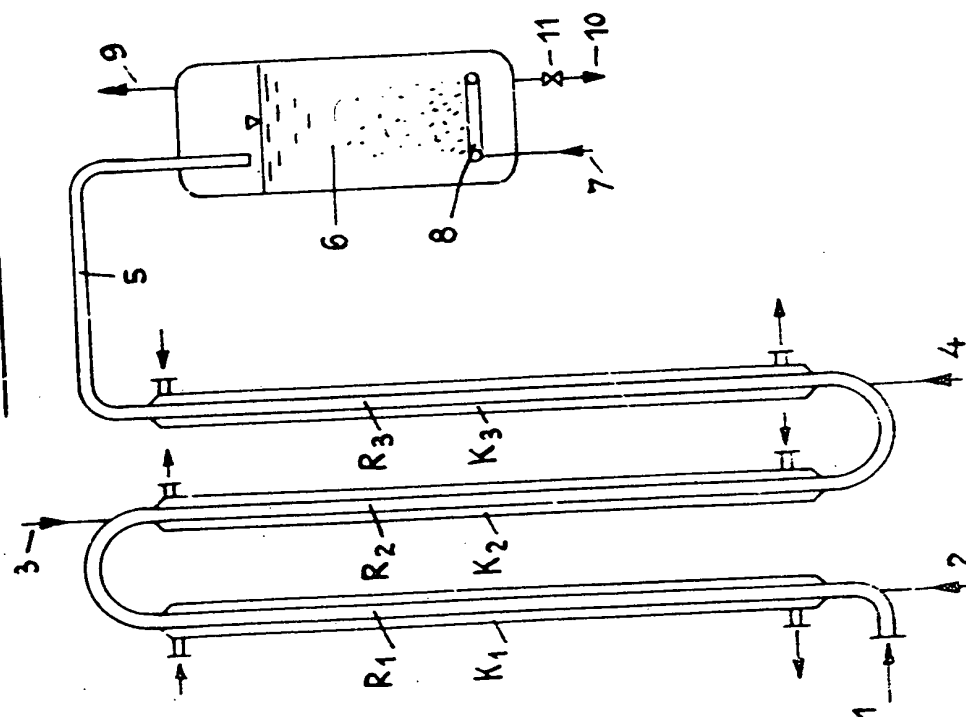


Abb. 1